

D 2

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C03C 10/08

C03B 32/02 H01F 17/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01102209.4

[43] 公开日 2001 年 7 月 25 日

[11] 公开号 CN 1304894A

[22] 申请日 2001.1.18 [21] 申请号 01102209.4

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园

[72] 发明人 周和平 罗凌虹 查征 王少洪

[74] 专利代理机构 清华大学专利事务所

代理人 罗文群

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种多层电感器用堇青石基微晶玻璃陶瓷介质材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种多层电感器用堇青石基微晶玻璃陶瓷介质材料的制备方法, 首先将原料  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  混合, 在上述混合料中加入乙醇, 湿法混合后干燥, 熔制玻璃, 将玻璃淬冷后得到透明的玻璃体, 湿法球磨后压成小圆片, 烧成即得到本发明的材料。本发明的优点是: 采用了  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系统, 以及堇青石微晶玻璃工艺制造高频多层片式电感的介质材料, 尤其是该材料能在低于  $1000^\circ\text{C}$  温度下与  $\text{Au}$ 、 $\text{Ag/Pd}$ 、 $\text{Cu}$  电极共烧并烧结成瓷达到低介电常数和低介电损耗的要求。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1、一种多层电感器用堇青石基微晶玻璃陶瓷介质材料的制备方法，该方法包括以下步骤：

(1) 将原料以下列重量百分比混合：

MgO 5—25wt%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20—25wt%

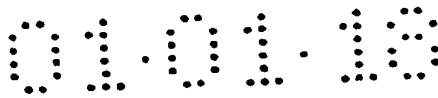
SiO<sub>2</sub> 50—70wt%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1—5wt%

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1—5wt%

(2) 在上述混合料中加入乙醇，加入比例为：混合料与乙醇的重量比值为 1.5—2.5，湿法混合 3—5 小时后，在 60—80℃ 下干燥 2—3 小时，装入高铝坩埚内，熔制玻璃，熔制温度为 1400—1600℃，保温 2—4 小时；

(3) 将玻璃淬冷后得到透明的玻璃体，湿法球磨玻璃至平均粒径为 0.5—2.0 μm，在 100—120MPa 的压力压成型成小圆片，在 850—1050℃ 下烧成，保温时间为 2—6 小时，即得到本发明的材料。



## 说明书

### 一种多层电感器用堇青石基微晶玻璃陶瓷介质材料的制备方法

本发明涉及一种多层电感器用堇青石基微晶玻璃陶瓷介质材料的制备方法，属材料科学技术领域。

传统的多层片式电感器的介质材料一般采用软磁性的铁氧体材料，软磁性铁磁体（ferrite）有三种常用晶型，分别为尖晶石型、石榴石型和磁铅石型。在尖晶石型的铁氧体中，NiZn 铁氧体得到了最为广泛的研究和应用。其他一些体系，比如，Li 系铁氧体、MgZn 铁氧体、MnZn 铁氧体也受到了学者的重视和研究，但这些体系由于自身频率方面的限制，不能用于高频。Y 铁石榴石(YIG)是石榴石型铁氧体的代表，而磁铅石铁氧体，则以 Ba 铁氧体为代表。这两种铁氧体材料并没有大量用于生产中，在学者中依然有针对它们开展的研究。NiZnCu 铁氧体是目前在工业中应用得最广泛的一种介质材料，它是由 Cu 替代了 NiZn 铁氧体中的部分 Ni 和 Zn 而形成的，尖晶石的晶型并没有改变。较常见的分子式如： $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ，CuO 是作为一种低温金属氧化物而加入其中的，目的是降低铁氧体的烧结温度。从 NiZn 铁氧体到 NiZnCu 铁氧体，烧结温度从 1250℃ 下降到 1050℃。然后，通过别的办法，再把温度降低一些，从而实现在 900℃ 以下烧结。对于 Cu 在其中所起到的作用，也有很多学者做了相应的研究。其中以日本学者 Fujimoto 的研究最为引人注目。实际上，为了降低 NiZnCu 的烧结温度，学者和生产厂家实验了各种办法。主要的实验可以归纳为两类：（1）通过添加一些助熔剂来降低烧结温度。如，添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  或 Pb 玻璃。（2）通过制备超细粉末的办法来降低烧结温度。如，预烧后重新粉化，或者采用溶胶-凝胶的化学方法制备原料<sup>[13-14]</sup>。最近，有的学者实验了干凝胶自燃烧的方法制备铁氧体的超细粉末，获得了比较好的结果。NiZnCu 铁氧体作为介质材料的优点在于它的磁导率比较大，能到几百至几千，但它不能够用于高频和特高频（500MHz-5GHz），其原因是：这种介质材料的电介质常数较大（一般为 10-15），使多层片式电感器在高频下产生较大的附随电容；同时其电感量也较大，而电感器的自谐振频率是由电感量和附随电容决定的，其关系式为： $\text{SRF} = 1/[2\pi(LC_p)^{1/2}]$ 。电感（L）和电容（Cp）越大，自谐振频率反而越小。所以，以这种传统的铁氧体材料为介质材料的多层片式电感无法适用于极射频段。

现今电子产品的发展趋势，粗略可以归纳为“四化”，即小型化、移动化、数字化和高频化。而多年来，电感器的技术发展相对滞后，影响了电子产品的整体发展。片式电感器主要分为两类：多层式片式电感器和绕线式片式电感器。在专家所做的市场估计中，两者所占份额分别为 60% 和 40%，而随着技术的发展，前者所占的比重将逐渐增大。多层片式电感器(MLCI)的主要优点有：体积小；可靠性高；磁屏蔽性好；适于表面安装（SMT）和自动装配等。许多电子产品都离不开多层片式电感器，如笔记本电脑、手持电话、BP 机、大屏幕彩电机芯等。多层片式电感器的应用包括：（1）



与电容合成 LC 滤波器；(2) 在主动器件（如晶体管）中作为交流阻隔器；(3) 用于匹配电路；(4) 作为抗电磁干扰（EMI）滤波器。在多层片感的研究和工业化方面，日本走在了世界前面。早在 1986 年，他们就提出了富有创意的片感设计方案，并在随后的几年里，不断地研究和改进片感的技术。目前，日本的厂商占据了大部分市场，尤其在高频应用方面，日本的 TDK 公司、村田公司、太阳诱电公司和 TOKO 公司都有自谐振频率高于 4GHz 产品。美国的水平仅次于日本。往后便是韩国和台湾。国内要相对落后一些，但近年来，已有部分学者开展了卓有成效的研究。

在片感器件中，主要有两种材料：电极材料和介质材料。其中电极材料一般采用金属银（Ag）或者银-钯合金（Ag-Pd），金属银是由于具有最低的电阻率而被选为内部线圈的导体，如果采用金属银，介质材料要求 900℃ 以下烧结；如果介质材料在 1000℃ 下烧结，则采用银钯电极，所以，用于片式电感的低烧介质材料是片式电感的关键技术，频从目前的研究和工业化的现状来看，目前片式电感用的低烧介质材料主要有三类，一类是应用于 300MHz 以下频率的铁氧体介质；另一类是应用于高频范围（500MHz-2GHz）内的低介电常数的陶瓷材料与铁氧体的混和物；第三类是应用于特高频范围（2 - 5GHz）内的低介电常数（1MHz,  $K < 5.0$ ; 1MHz,  $\tan \delta < 0.001$ ）的陶瓷材料介质材料。

在低介瓷的研究中，台湾学者许正源（Jen-Yan Hsu）在 1997 年发表了一篇很重要的文章，提到他们以低介瓷制备了三组样品进行实验，获得了 5.3 到 2.4GHz 高频。但在此文中，他并没有明确指出所采用的低介瓷的体系，只是列出了几个条件，如低的介质电常数（ $\epsilon_r = 4-5$ ），低的损耗角正切（在 1MHz,  $\tan \delta \leq 0.001$ ）以及低的烧结温度（低于 900℃）。

当今随着微电子技术的不断发展，如手机，手提式计算机，彩色大屏幕机芯等产品不断向高频化发展，生产适合于高频、特高频应用的电子元器件已迫在眉睫。这对相应的电子器件材料提出了更高的要求，而多年来，电感器的技术发展相对滞后，影响了电子产品的整体发展。

本发明的目的是提出一种多层电感器用堇青石基微晶玻璃陶瓷介质材料的制备方法，选择一种非磁性陶瓷材料作为高频片式电感器的介质材料，并采用了微晶玻璃工艺来达到低温烧结的目的以便于在低于 1000℃ 下与 Ag、Au、Ag/Pd、Cu 等电极共烧。采用此新的材料作为片式电感器的介质材料以及新工艺来制造电感器，这种片式电感器有望在 2-5GHz 的特高频下使用。

本发明提出的多层电感器用堇青石基微晶玻璃陶瓷介质材料的制备方法，包括以下步骤：

- 1、将原料以下列重量百分比混合：MgO(5-25wt%)， $Al_2O_3$ (20-25wt%)， $SiO_2$ (50-70wt%)， $B_2O_3$ (1-5wt%)和  $P_2O_5$ (1-5wt%)（其中  $B_2O_3$  以  $H_2BO_3$  形式引入， $P_2O_5$  以  $NH_4H_2PO_4$  形式引入）；

- 2、在上述混合料中加入乙醇，加入比例为：混合料与乙醇的重量比值为 1.5-2.5，湿法混合 3-5 小时后，在 60-80℃ 下干燥 2-3 小时，装入高铝坩埚内，熔制玻璃，熔

制温度为 1400-1600℃，保温 2—4 小时；

3、将玻璃淬冷后得到透明的玻璃体，湿法球磨玻璃至平均粒径为 0.5—2.0 μm，在 100—120MPa 的压力压成型成小圆片，在 850—1050℃下烧成，保温时间为 2—6 小时，即得到本发明的材料。

本发明方法的优点是：

采用了  $B_2O_3$ - $P_2O_5$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  系统，以及堇青石微晶玻璃工艺制造高频多层片式电感的介质材料，尤其是该材料能在低于 1000℃温度下与 Au, Ag/Pd, Cu 电极共烧并烧结成瓷达到低介电常数和低介电损耗的要求（介电常数  $\epsilon=5.7$ , 1MHz；介电损耗  $\tan \delta=0.0013$ , 1MHz）。

(1) 在众多的低介瓷中本专利选择了堇青石（其介电常数为 4.5）为介质材料的主晶相，硼（磷）酸盐玻璃为玻璃相（硼酸盐玻璃的介电常数为 3.7）。

(2) 由于引入了  $B_2O_3$  和  $P_2O_5$  化学试剂，既促进了析晶又加快了致密化过程，降低了烧结的温度。三氧化硼可以降低玻璃的高温粘度，促进玻璃的致密化过程；由于五氧化二磷分子结构的不对称性而是它常常成为玻璃的一种晶化剂。本实验中加入适量的  $B_2O_3$  和  $P_2O_5$ ，达到了低温烧结堇青石微晶玻璃的目的，并大部分晶体以  $\alpha$ -堇青石形态存在，和少量的硼（磷）酸盐玻璃。这对降低材料的介电常数和介电损耗十分有利。

本发明的实施例。

实施例 1：

称量  $MgO$ (8.5wt%)， $Al_2O_3$ (21.5wt%)， $SiO_2$ (70wt%)， $B_2O_3$ (2.5wt%)和  $P_2O_5$ (2.5wt%)（其中  $B_2O_3$  以  $H_2BO_3$  形式引入， $P_2O_5$  以  $NH_4H_2PO_4$  形式引入），加入适量的乙醇（料与乙醇的重量比值为 1.5）湿法混合 3hr 后干燥(60℃，2hr)，装入高铝坩埚内，熔制玻璃（1450℃保温，4 小时），将玻璃淬冷后得到透明的玻璃体，湿法球磨玻璃至平均粒径为 0.8 μm，在 100MPa 的压力干压成型成小圆片，按制定的烧成温度烧成（最高烧成温度为 880℃；保温时间为 4 小时），即得到本发明的材料。

实施例 2：

称量  $MgO$ (15wt%)， $Al_2O_3$ (25wt%)， $SiO_2$ (60wt%)， $B_2O_3$ (0.5wt%)和  $P_2O_5$ (0.5wt%)（其中  $B_2O_3$  以  $H_2BO_3$  形式引入， $P_2O_5$  以  $NH_4H_2PO_4$  形式引入），加入适量的乙醇（料与乙醇的重量比值为 2.0）湿法混合 4hr 后干燥(70℃，3hr)，装入高铝坩埚内，熔制玻璃（1500℃保温，2 小时），将玻璃淬冷后得到透明的玻璃体，湿法球磨玻璃至平均粒径为 0.67 μm，在 110MPa 的压力干压成型成小圆片，按制定的烧成温度烧成（最高烧成温度为 900℃；保温时间为 3 小时），即得到本发明的材料。

实施例 3：

称量  $MgO$ (20wt%)， $Al_2O_3$ (25wt%)， $SiO_2$ (35wt%)， $B_2O_3$ (1.5wt%)和  $P_2O_5$ (1.5wt%)（其中  $B_2O_3$  以  $H_2BO_3$  形式引入， $P_2O_5$  以  $NH_4H_2PO_4$  形式引入），加入适量的乙醇（料与乙醇的重量比值为 2.0）湿法混合 4hr 后干燥(80℃，3hr)，装入高铝坩埚内，熔制玻璃（1550℃保温，2 小时），将玻璃淬冷后得到透明的玻璃体，湿法球磨玻璃至平均粒径

为  $1.42\mu\text{m}$ ，在  $115\text{MPa}$  的压力干压成型成小圆片，按制定的烧成温度烧成（最高烧成温度为  $950^\circ\text{C}$ ；保温时间为 4 小时），即得到本发明的材料。

实施例 4：

称量  $\text{MgO}$  (25wt%)， $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25wt%)， $\text{SiO}_2$  (50wt%)， $\text{B}_2\text{O}_3$  (4.5wt%) 和  $\text{P}_2\text{O}_5$  (4.5wt%)（其中  $\text{B}_2\text{O}_3$  以  $\text{H}_2\text{BO}_3$  形式引入， $\text{P}_2\text{O}_5$  以  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  形式引入），加入适量的乙醇（料与乙醇的重量比值为 1.8）湿法混合 3.5hr 后干燥 ( $75^\circ\text{C}$ ，2hr)，装入高铝坩埚内，熔制玻璃 ( $1600^\circ\text{C}$  保温，1 小时)，将玻璃淬冷后得到透明的玻璃体，湿法球磨玻璃至平均粒径为  $1.02\mu\text{m}$ ，在  $120\text{MPa}$  的压力干压成型成小圆片，按制定的烧成温度烧成（最高烧成温度为  $1020^\circ\text{C}$ ；保温时间为 2 小时），即得到本发明的材料。